## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2004-010952

(43) Date of publication of application: 15.01.2004

(51)Int.CI.

8/20 C23C

3/36 3/56

(21)Application number: 2002-165133

(71)Applicant: NIPPON SANSO CORP

KOYO THERMO SYSTEM KK

(22)Date of filing:

06.06.2002

(72)Inventor: WADA TOMOHIRO

**KUBO KOJI** 

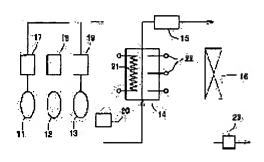
**OTA HIDETOSHI** 

### (54) APPARATUS AND METHOD FOR GENERATING ATMOSPHERIC GAS FOR CARBURIZATION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus for stably generating a converted gas including a high concentration of carbon monoxide, which is suitable for an atmospheric gas for carburization, while inhibiting temperature rise, temperature fall and formation of soot in a converting furnace, and to provide a method for using it.

SOLUTION: This apparatus for generating the atmospheric gas for carburization including carbon monoxide and hydrogen through a catalytic reaction, after introducing a raw mixed gas consisting of source gases such as carbon dioxide and oxygen, and hydrocarbon, into the converting furnace 14 having a catalytic layer, comprises a cooler 15 for cooling the



converted gas generated in the converting furnace, and an adsorber 16 having an adsorption layer for separating moisture and carbon dioxide in the converted gas cooled by the cooler, by adsorption, both of which are installed in a down stream of the above converting furnace. The method for generating the atmospheric gas comprises introducing the raw mixed gas

Page 2 of 2 Searching PAJ

containing hydrocarbon of a lowered mixed ratio into the above converting furnace, catalytically reacting it, cooling the converted gas taken out from the converting furnace with the cooler, and then separating the moisture and the carbon dioxide in the converted gas with the adsorption layer.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

### (12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-10952 (P2004-10952A)

最終頁に続く

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.C1.7	:.C1. <sup>7</sup> F I		テーマコード(参		(参考)		
C23C	8/20	C23C	8/20		4G14O		
CO1B	3/36	CO1B	3/36		4KO28		
CO1B	3/56	CO1B	3/56	Z			
C21D	1/76	C21D	1/76	J			
			~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~			٠.	(4.0.75)
			番查請不	<b>未請</b> 求	請求項の数 4	OL	(全 8 頁)
(21) 出願番号		特願2002-165133 (P2002-165133)	(71) 出願人	0002312	35		
(22) 出願日		平成14年6月6日 (2002.6.6)		日本酸素株式会社			
				東京都港区西新橋1丁目16番7号			
			(71) 出願人	0001672	00		
				光洋サーモシステム株式会社			
				奈良県天理市嘉幡町229番地			
			(74) 代理人	100086210			
				弁理士	木戸 一彦		
			(72) 発明者	和田 智	宏		
				東京都港	区西新橋1-1	6-7	日本酸素
				株式会社	内		
			(72) 発明者	窪 弘司	]		
				東京都港	区西新橋1-1	6-7	日本酸素
				株式会社	内		

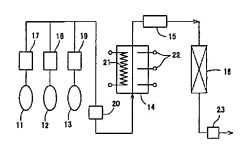
(54) 【発明の名称】 浸炭用雰囲気ガス発生装置及び方法

### (57)【要約】

【課題】変成炉内での温度上昇や温度低下及び煤の発生 を抑制し、浸炭用雰囲気ガスとして好適な一酸化炭素を 高濃度に含む変成ガスを安定して発生させることができ る浸炭用雰囲気ガス発生装置及び方法を提供する。

【解決手段】炭化水素と、二酸化炭素、酸素等の源ガスとを混合した原料混合ガスを触媒層を有する変成炉14に導入し、触媒反応によって一酸化炭素と水素とを含む浸炭用雰囲気ガスを発生するにあたり、前記変成炉の後段に、該変成炉で生成した変成ガスを冷却する冷却器15と、該冷却器で冷却された変成ガス中の水分及び二酸化炭素を吸着分離する吸着層を有する吸着器16と設け、前記変成炉に、炭化水素の混合割合を低くした状態の原料混合ガスを導入して触媒反応させた後、該変成炉から導出した変成ガスを冷却器で冷却し、次いで、吸着層で変成ガス中の水分及び二酸化炭素を吸着分離する。

【選択図】 図1



20

40

50

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素と、二酸化炭素、酸素等の源がスとを混合した原料混合がスを触媒層を有する変成炉に導入し、触媒反応によって一酸化炭素と水素とを含む浸炭用雰囲気がスを発生する装置において、前記変成炉の後段に、該変成炉で生成した変成がスを冷却する冷却器と、該冷却器で冷却された変成がス中の水分及び二酸化炭素を吸着分離する吸着層とを設けたことを特徴とする浸炭用雰囲気がス発生装置。

【請求項2】

前記吸着器のガス導入経路とガス導出経路とを、流量調節弁を介して接続する濃度調節経路を備えていることを特徴とする請求項1記載の浸炭用雰囲気ガス発生装置。

【請求項3】

炭化水素と、二酸化炭素、酸素等の源ガスとを混合した原料混合ガスを触媒層を有する変成炉に導入し、触媒反応によって一酸化炭素と水素とを含む浸炭用雰囲気ガスを発生する方法において、前記変成炉に、炭化水素の混合割合を低くした状態の前記原料混合ガスを導入して触媒反応させた後、該変成炉がら導出した変成ガスを冷却し、次いで、吸着層に導入して変成ガス中の水分及び二酸化炭素を吸着分離することを特徴とする浸炭用雰囲気ガスの発生方法。

【請求項4】

前記吸着層に導入する前の変成ガスの一部を分岐し、該分岐した変成ガスを、前記吸着層 から導出した水分及び二酸化炭素を吸着分離後の変成ガスに混合することを特徴とする請 求項3記載の浸炭用雰囲気ガスの発生方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、浸炭用雰囲気がス発生装置及び方法に関し、詳しくは、 鋼材製部品等の浸炭処理を効果的に行うことができる組成の浸炭用雰囲気がスを発生させるための装置及び方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

一酸化炭素及び水素を含む浸炭用雰囲気がスを発生させる方法として、LNGやLPG等 80のパラフィン系炭化水素と空気とを混合した後、この混合がス(原料混合がス)を高温に保持されたニッケル触媒層を有する変成炉に導入し、空気中の酸素と炭化水素とを触媒反応(変成反応)させて一酸化炭素と水素とを含む変成がスを得る空気混合法が従来がら広く用いられている。

[0003]

しかし、酸素源として用いる空気には、約79%(体積%、以下同じ)の窒素が存在するため、得られる変成がス中の一酸化炭素及び水素の濃度は、ある程度以上にはならず、例えば、メタンを使用したときの一酸化炭素濃度は20%、プタンでは23.5%が限界である。

[0004]

一方、浸炭処理においては、ガス平衡の関係から、一酸化炭素濃度が低いと炉内で安定した浸炭雰囲気となりにくいため、雰囲気ガス中の一酸化炭素濃度の高いことが求められている。また、一酸化炭素濃度を高くすることは、例えば孔を有する部品を浸炭処理する場合、孔の奥にまで十分に均一に浸炭することができたり、細かい部品を積み重ねてベルト搬送しながら浸炭する場合は、ベルト上の部品の積み重ね厚みを増すことができたりするというメリットがある。

[0005]

変成ガス中の一酸化炭素濃度を高める方法として、炭化水素に混合する源ガスとして、空気ではなく二酸化炭素や酸素を用いて変成反応させる方法が知られている。理論的には、メタンと酸素とが 2 : 1 のモル比で変成反応を行うと、 2 モルの一酸化炭素と4モルの水

30

50

素とが生成するので、一酸化炭素濃度約33.3%、水素濃度約66.7%の変成ガスが得られることになる。同様に、メタンと二酸化炭素とが1:1のモル比で反応すると、2 モルの一酸化炭素と2モルの水素とが生成し、両者の濃度はそれぞれ50%になる。また、プタンの場合は、2モルの酸素との反応で、4モルの一酸化炭素と5モルの水素とが生成し、4モルの二酸化炭素との反応では8モルの一酸化炭素と5モルの水素とが生成する

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、二酸化炭素や酸素を用いて高濃度の一酸化炭素を発生させようとすると、変成炉内で発生する煤が大きな問題となる。例えば、源がスとして二酸化炭素を使用した場合、変成反応が吸熱反応であることから、ニッケル触媒層を所定の温度に加熱するとーターからの熱の供給が部分的に不足し、ニッケル触媒層の一部に温度低下が生じると、その部分で反応が十分に進まずに煤が発生することになる。また、一酸化炭素と二酸化炭素とのがス平衡から、発生する変成がス中の二酸化炭素の濃度が低い場合にも煤が発生する。このようにして変成炉内で煤が大量に発生すると、ニッケル触媒層が詰って装置の運転を継続できなくなってしまう。

[0007]

一方、酸素を使用した場合は、変成反応が発熱反応であることから、変成反応初期における炭化水素と酸素との反応熱によって変成炉内の温度が異常に高くなり、構造材が軟化・変形して装置自体が機能不全となったり、一部部材が溶融したりするおそれがあるなど、安全性の点で問題がでてくる。また、炭化水素と酸素との反応で発生した水分と、炭化水素が分解して発生した炭素との反応が吸熱反応であることから、変成反応後期では、前記同様の温度低下が生じることがあり、この場合も煤が発生する可能性がある。

[0008]

このようなことから、空気に代えて二酸化炭素や酸素を源がスとして使用することにより、一酸化炭素を高濃度に含む変成がスが得られることが知られていても、実際の装置においては、安全性や安定性を重視し、源がスとして空気を使用する空気添加法を採用しているのが実状である。

[0009]

せこで本発明は、変成炉内での温度上昇や温度低下及び煤の発生を抑制し、浸炭用雰囲気 ガスとして好適な一酸化炭素を高濃度に含む変成ガスを安定して発生させることができる 浸炭用雰囲気ガス発生装置及び方法を提供することを目的としている。

[0010]

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の浸炭用雰囲気がス発生装置は、炭化水素と、二酸化炭素、酸素等の源がスとを混合した原料混合がスを触媒層を有する変成炉に導入し、触媒反応によって一酸化炭素と水素とを含む浸炭用雰囲気がスを発生する装置において、前記変成炉の後段に、該変成炉で生成した変成がスを冷却する冷却器と、該冷却器で冷却された変成がス中の水分及び二酸化炭素を吸着分離する吸着層とを設けたことを特徴とし、さらに、前記吸着器のガス導入経路とガス導出経路とを、流量調節弁を介して接続する濃度調節経路を備えていることを特徴としている。

[0011]

また、本発明の浸炭用雰囲気がスの発生方法は、炭化水素と、二酸化炭素、酸素等の源がスとを混合した原料混合がスを触媒層を有する変成炉に導入し、触媒反応によって一酸化炭素と水素とを含む浸炭用雰囲気がスを発生する方法において、前記変成炉に、炭化水素の混合割合を低くした状態の前記原料混合がスを導入して触媒反応させた後、該変成炉がら導出した変成がスを冷却し、次いで、吸着層に導入して変成がス中の水分及び二酸化炭素を吸着分離することを特徴とし、さらに、前記吸着層に導入する前の変成がスの一部を分岐し、該分岐した変成がスを、前記吸着層から導出した水分及び二酸化炭素を吸着分離後の変成がスに混合することを特徴としている。

20

30

40

50

[0012]

なお、本発明において、前述の二酸化炭素、酸素等の源ガスとしては、二酸化炭素のみ、酸素のみ、二酸化炭素と酸素との混合ガスを含むものであり、さらに、これらに希釈ガスとして窒素を混合したものも含んでいる。

[0013]

【発明の実施の形態】

図1は、本発明の浸炭用雰囲気がス発生装置の第1形態例を示す系統図である。この浸炭用雰囲気がス発生装置は、原料としての炭化水素と、該炭化水素に混合する源がスとしての二酸化炭素及び酸素とを使用するものであって、炭化水素供給源11、二酸化炭素供給源12及び酸素供給源13と、触媒層、例えばニッケル触媒層を有する変成炉14と、該変成炉14から導出した変成がスを冷却する冷却器15と、変成がス中の水分及び二酸化炭素を吸着分離する吸着層を有する吸着器16とを備えている。

[0014]

炭化水素供給源11、二酸化炭素供給源12及び酸素供給源18には、炭化水素流量調整器17、二酸化炭素流量調整器18及び酸素流量調整器19かそれぞれ設けられており、さらに、変成炉14の入口部分には、各供給源から各流量調節器を介して供給される炭化水素、二酸化炭素及び酸素を混合するためのガスミキサー20が設けられている。

[0015]

また、前記変成炉14には、ニッケル触媒層を所定温度に加熱するためのヒーター21及び触媒層の温度を監視するための温度計22かせれぞれ設けられている。この変成炉14におけるニッケル触媒層の加熱温度は1000~1100℃、通常は1050℃程度である。さらに、吸着器16の出口側には、得られた浸炭用雰囲気がスを分析するがス分析計23が設けられている。

[0016]

このように形成した浸炭用雰囲気ガス発生装置は、変成炉後段の吸着器16で変成ガス中の水分や二酸化炭素を除去するようにしているので、変成炉14で発生させる変成ガス中の水分濃度や二酸化炭素濃度を通常より高くすることができる。したがって、発生させる変成ガスの組成を、変成炉14での変成反応において、温度上昇や温度低下を抑制できるとともに、煤の発生を抑制できる条件の組成に設定することが可能となる。

[0017]

すなわち、変成炉14に、通常の場合に比べて炭化水素の混合割合を低くした状態の原料混合がスを導入することにより、まず、反応初期における酸素と炭化水素との反応(燃焼発熱反応)による発熱量を従来より低く抑えることができるので、変成炉14の温度上昇を抑制することができる。 せして、炭化水素に比べて二酸化炭素や酸素が多い状態で触媒反応を行うので、該変成炉14で発生する変成がス中の二酸化炭素量が多くなり、一酸化炭素と二酸化炭素とのガス平衡から発生がス中の二酸化炭素の濃度が低い場合に生じる煤の発生が、二酸化炭素濃度が高くなることによって抑制される。

[0018]

変成炉14に導入する原料混合がス中の炭化水素の混合量は、二酸化炭素や酸素の量によって異なるが、通常は、変成炉14で発生する変成がス中の一酸化炭素と二酸化炭素との比が、煤の発生を抑制できる適当な範囲に収まるように設定すればよい。すなわち、通常の場合は、変成炉14で発生した変成がスを、ほとんどそのまま浸炭用雰囲気がスとして利用するので、該変成がスにおけるカーボンボテンシャル(CP値)を浸炭用に適した値、例えばCP値が0. 5 以上になるように原料混合かスの組成を設定していたが、本例では、後工程で二酸化炭素を吸着分離するので、例えば変成炉14で発生した変成がスのCP値が0. 2 以下となるように、原料混合がス中の炭化水素の混合量を設定することができる。

[0019]

具体的な変成がス中の濃度で示すと、例えば、一酸化炭素濃度が37%の場合には二酸化炭素濃度を3~5%、一酸化炭素濃度が50%の場合には二酸化炭素濃度を6~10%の

20

40

50

範囲に設定することが好ましい。なお、この変成ガス中の一酸化炭素と二酸化炭素との比においては、一酸化炭素量を二乗した数値と二酸化炭素量とが比例関係を示すので、一酸化炭素量が1.4倍になると、二酸化炭素量の好適量は約2倍となる。このとき、変成ガス中の二酸化炭素量を多くすることにより、煤の発生をより確実に抑制することができるが、この変成ガス中に二酸化炭素が大量に存在すると、吸着器16の負担が増大するとともに変成ガス生成効率も低下することになるので好ましくない。

[0020]

変成炉14 から導出した変成ガス中には、前記二酸化炭素だけでなく、炭化水素中の水素と、源ガス中の酸素、あるいは、二酸化炭素が分解することによって発生した酸素との反応で発生した水分(水蒸気)が含まれており、この水分は、ガス平衡の関係から、二酸化炭素濃度を増大させることになるので、速やかに除去することが好ましい。

[0021]

したかって、変成炉14から導出した変成ガスを前記冷却器15に導入して急冷し、 露点が20℃以下、 好ましくは10℃以下になるように水分を除去することが望ましい。 この冷却器15には、ドレン除去機能を有する水冷式の間接熱交換器を使用することができ、該間接熱交換器で変成ガスを冷却することにより、飽和水蒸気圧の差で変成ガス中の水分を凝縮させて除去することができる。このとき、変成ガスを徐冷すると、 煤が発生してがス通路を閉塞するおされがあるため、 伝熱面積の大きな間接熱交換器を使用して冷却速度を十分に高めておくことが望ましい。 なお、冷却器とドレン分離器とを併用することも可能であり、 他の脱水手段を使用あるいは併用することもできる。 さらに、このようにして水分が除去されるので、 吸着器16の負担も軽減される。

[0022]

吸着器16の吸着層としては、水分及び二酸化炭素を吸着し易く、一酸化炭素及び水素を吸着し難い吸着剤を使用すればよい。具体的には、セオライト、分子 炭素等を使用することができる。なお、この吸着器16は、連続運転時に吸着工程と再生工程とを交互に行うため、複数の吸着器を切換可能に設けておくことができる。

[0023]

このように、変成炉14の後段に冷却器15及び吸着器16を配置することにより、温度上昇や温度低下及び煤の発生を抑制するために二酸化炭素量が多り状態となって変成炉14から導出された変成がスは、冷却器15で冷却されることによって該変成がス中の水分がトレンとして除去された後、吸着器16に導入されて残存する水分及び二酸化炭素が吸着分離され、二酸化炭素量の少なり浸炭用雰囲気がスとなって浸炭炉等に供給される。これにより、一酸化炭素濃度が十分に高く、二酸化炭素濃度が十分に低い、所望のCP値を有する浸炭用雰囲気がスを効率よく得ることができる。

[0024]

なお、浸炭用雰囲気ガス中の一酸化炭素濃度や水素濃度及びCP値は、原料として使用する炭化水素の種類を適宜選択することにより、ある程度の範囲内で任意に設定することが可能である。また、変成炉14における温度上昇を抑制するため、原料混合ガスに窒素等の不活性ガスを加えるようにしてもよい。また、源ガスとして二酸化炭素を使用せずに酸素のみ(窒素含有可)を使用した場合でも、炭化水素との混合割合や反応条件を適宜設定することにより、変成炉14から導出される変成ガス中の二酸化炭素量を増加させて煤の発生を抑制することができる。

[0025]

図2は、本発明の浸炭用雰囲気ガス発生装置の第2形態例を示す系統図である。なお、前記第1形態例に示した浸炭用雰囲気ガス発生装置と同一の構成要素には同一の符号を付して詳細な説明は省略する。

[0026]

本形態例に示す浸炭用雰囲気ガス発生装置は、吸着器16のガス導入経路31とガス導出経路32とを、流量調節弁33を有する濃度調節経路34で接続することにより、吸着器16に導入する前の二酸化炭素を多く含んだ変成ガスの一部を分岐し、該分岐した変成ガ

スを、吸着器16から導出した水分及び二酸化炭素を吸着分離した後の変成ガスに混合できるようにしたものである。

[0027]

このように、二酸化炭素を多く含んだ変成がスの一部を、吸着器16をパイパスする濃度調節経路34に流量調節弁33で流量調節して分岐し、これを二酸化炭素を吸着分離した後の変成がスに混合することにより、浸炭炉等に供給する浸炭用雰囲気がス中の一酸化炭素濃度と二酸化炭素濃度とのパランスを調節することができるので、両者の濃度パランスから一酸化炭素濃度が不安定になったり、煤が発生したりすることを防止することができる。

[0028]

なお、濃度調節経路34への分岐量の調節、すなわち、吸着器16に導入する変成ガスと吸着器16をパイパスする変成ガスとの割合は、前記流量調節弁33を濃度調節経路34に設けるの代えて、前記吸着器16のガス導入経路31やガス導出経路32に流量調節弁を設けることによっても行うことができる。

[0029]

また、供給する浸炭用雰囲気がス中の二酸化炭素量等をがス分析計23で分析し、この分析値に基づいて前記流量調節弁33を操作し、両変成がスの混合割合が最適な状態、すなわち、所望のCP値を有する浸炭用雰囲気がスが得られるように自動的に調節する制御器を設けることも可能である。

[0030]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、炭化水素の混合割合を低くして変成反応を行うことができるので、変成炉での温度上昇や温度低下及び煤の発生を抑制して触媒層の閉塞を抑えることができる。また、後段で二酸化炭素を吸着分離するので、一酸化炭素濃度が高く、浸炭用雰囲気がスとして最適な組成の変成がスを安定して長時間発生することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の浸炭用雰囲気ガス発生装置の第1形態例を示す系統図である。

【図2】本発明の浸炭用雰囲気ガス発生装置の第2形態例を示す系統図である。

【符号の説明】

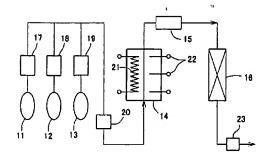
1 1 炭化水素供給源、1 2 二酸化炭素供給源、1 3 酸素供給源、1 4 変成炉、1 5 冷却器、1 6 吸着器、1 7 炭化水素流量調整器、1 8 二酸化炭素流量調整器、1 9 酸素流量調整器、2 0 ガスミキサー、2 1 ヒーター、2 2 温度計、2 3 ガス分析計、3 1 ガス導入経路、3 2 ガス等出経路、3 8 流量調節弁、3 4 濃度調節経路

10

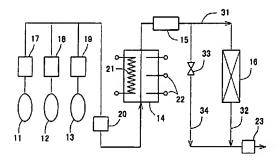
20

30

# 【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 英俊

東京都港区西新橋 1 - 1 6 - 7 日本酸素株式会社内 F ターム(参考) 4G140 EA08 EA05 EA07 EB16 EB37 EB39 FA02 FB02 FB04 FC02 FC08 FD01 FE03 4K028 AA01 AB01 AC08